

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 1 9 日

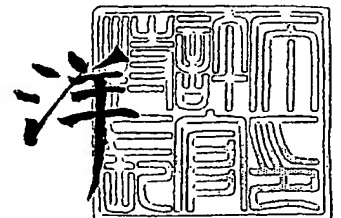
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 4 9 2 7 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 4 9 2 7 6]

出 願 人
Applicant(s): 関西ペイント株式会社

2 0 0 5 年 3 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 11331
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C25D 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
 内
 【氏名】 久保田 健太郎
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
 内
 【氏名】 春田 泰彦
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
 内
 【氏名】 平木 忠義
【特許出願人】
 【識別番号】 000001409
 【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社
 【代表者】 世羅 勝也
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-410843
 【出願日】 平成15年12月 9日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000550
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(A) Zn イオンを 1～600 g/l、
(B) 鉄族元素イオンを 1～600 g/l、
(C) タングステン酸系化合物を W イオンとして 0.1～200 g/l、及び
(D) 数平均分子量が 1,000～1000,000 の水溶性又は水分散性有機高分子化合物を 0.5～500 g/l
含有することを特徴とする有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【請求項 2】

鉄族元素イオン (B) が、Fe イオンである請求項 1 に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【請求項 3】

タングステン酸系化合物 (C) が、タングステン酸、タングステン酸塩、リントングステン酸及びリントングステン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 又は 2 に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【請求項 4】

有機高分子化合物 (D) が、ノニオン性親水性基、アニオン性親水性基及びカチオン性親水性基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の親水性基を有するものである請求項 1～3 のいずれか一項に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【請求項 5】

有機高分子化合物 (D) が、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、アミノ基及びアンモニウム基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の親水性基を有するものである請求項 1～4 のいずれか一項に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【請求項 6】

有機高分子化合物 (D) が、水酸基を有するものである請求項 1～5 のいずれか一項に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【請求項 7】

水酸基が、フェノール性水酸基である請求項 6 に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【請求項 8】

有機高分子化合物 (D) が、フェノール樹脂のスルホン化物である請求項 1～7 のいずれか一項に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【請求項 9】

有機高分子化合物 (D) が、ビスフェノール型エポキシ樹脂のスルホン化物である請求項 1～7 のいずれか一項に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物を用いて鉄素材に電気めっきして得られる有機高分子複合電気亜鉛合金めっき鋼板。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき鋼板上に、表面処理を施すことなく直接有機樹脂皮膜が形成されてなる耐指紋鋼板。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき鋼板上に表面処理を施すことなく直接潤滑機能を有する有機樹脂皮膜が形成されてなる潤滑鋼板。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、めっきと表面処理の役割を兼ね備えた電気めっき皮膜を形成するための有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物に関するものであり、該組成物を用いて電気めっきして得られる有機高分子複合電気亜鉛合金めっき鋼板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、防錆被覆鋼板には優れた耐食性が要求され、従来の冷延鋼板に替わり亜鉛系めっき鋼板が多く使用されている。

【0003】

従来、亜鉛系めっき鋼板の表面処理として、クロム酸塩処理及びリン酸亜鉛処理が一般に行われているが、クロムの毒性が問題になっている。クロム酸塩処理は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの揮散の問題、排水処理設備に多大の費用を要すること、さらには化成処理被膜からのクロム酸の溶出による問題などがある。また6価クロム化合物は、I A R C (International Agency for Research on Cancer Review) を初めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており極めて有害な物質である。

【0004】

またリン酸亜鉛処理では、リン酸亜鉛処理後、通常、クロム酸によるリンス処理を行うためクロム処理の問題があるとともに、リン酸亜鉛処理剤中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの金属イオンの溶出によるスラッジ処理の問題がある。

【0005】

さらに、塗装ラインにかかる費用の削減を求める声も強く、表面処理を行わなくても塗装膜との密着性に優れ、且つ耐食性にも優れためっきの開発が望まれている。

【0006】

このような目的から、亜鉛めっき浴中に水溶性有機高分子を添加し、金属材を電気めっきする際に金属と有機高分子を共析させる方法が開発されてきた（例えば、特許文献1、特許文献2等参照）。

【0007】

しかしながら、一般的なめっき浴中に水溶性有機高分子を添加するだけでは十分な耐食性が得られず、自動車等の厳しい耐食性を要求される分野への適用は困難な状況にあった。

【0008】

【特許文献1】特開平1-177394号公報

【特許文献2】特公平7-56080号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、表面処理を行わなくても塗装膜との密着性に優れ、且つ耐食性にも優れためっきを得ることのできる電気めっき液組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、Znイオンと水溶性有機高分子を含有する有機高分子複合電気亜鉛めっき液中に鉄族元素イオン及びWイオンを含有せしめることにより、めっきの耐食性が大幅に改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

かくして、本発明は、(A) Znイオンを1~600g/l、
(B) 鉄族元素イオンを1~600g/l、

(C) タングステン酸系化合物をWイオンとして0.1~200 g/l、及び
(D) 数平均分子量が1,000~1000,000の水溶性又は水分散性有機高分子化合物を0.5~500 g/l
含有することを特徴とする有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物に関する。

【0012】

また、本発明は、上記電気めっき液組成物を用いて鉄素材に電気めっきして得られる有機高分子複合電気亜鉛合金めっき鋼板に関する。

【0013】

さらに、本発明は、上記有機高分子複合電気亜鉛合金めっき鋼板上に、表面処理を施すことなく直接有機樹脂皮膜が形成されてなる耐指紋鋼板に関する。

【0014】

さらに、また、本発明は、上記有機高分子複合電気亜鉛合金めっき鋼板上に、表面処理を施すことなく直接潤滑機能を有する有機樹脂皮膜が形成されてなる潤滑鋼板に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物を用いて得られる有機高分子複合電気亜鉛合金めっき鋼板は、その上に塗装される塗装膜との密着性に優れているため、通常必要となるクロメート処理、りん酸塩処理などの表面処理を行わなくても十分な耐食性が得られるものであり、表面処理時に発生するクロム廃液といった有害物質を削除できるだけでなく、塗装ラインの短縮によるコストダウンにも大きな効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物（以下、電気めっき液組成物という）は、Znイオン（A）、鉄族元素イオン（B）、タングステン酸系化合物（C）及び水溶性又は水分散性有機高分子化合物（D）を必須成分として含有するものである。

【0017】

Znイオン（A）

本発明の電気めっき液組成物の（A）成分であるZnイオンは、めっき層の主成分を構成するものである。

【0018】

Znイオンは、塩化物、硫酸化物、フッ化物、シアン化物、酸化物、有機酸塩、リン酸塩又は金属単体等の形でめっき浴に添加される。

【0019】

鉄族元素イオン（B）

鉄族元素とは、一般にニッケル、コバルト及び鉄をいう。本発明の電気めっき液組成物の（B）成分である鉄族元素イオンは、Niイオン、Coイオン及びFeイオンから選ばれるものであり、中でもFeイオンが耐食性の点から好ましい。

【0020】

鉄族元素イオン（B）は、塩化物、硫酸化物、フッ化物、シアン化物、酸化物、有機酸塩、リン酸塩又は金属単体等の形でめっき浴に添加される。

【0021】

タングステン酸系化合物（C）

本発明の電気めっき液組成物の（C）成分であるタングステン酸系化合物は、有機高分子化合物（D）との組み合わせによって得られるめっき層の耐食性を大幅に改良することができる。

【0022】

タングステン酸系化合物（C）としては、例えばタングステン酸、タングステン酸塩、リントングステン酸及びリントングステン酸塩を挙げることができ、塩としては、例えばアンモニウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩などを挙げることができ、中でもアンモニウム塩又はナトリウム塩が好ましい。これらの中でも特にタングステン酸ア

ンモニウム、リントングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム及びリントングステン酸ナトリウムが耐食性の点から好ましい。

【0023】

水溶性又は水分散性有機高分子化合物 (D)

本発明の電気めっき液組成物の (D) 成分である水溶性又は水分散性有機高分子化合物は、上記金属イオンと混合しても安定なものの中から選択される。めっき液中に有機高分子化合物を添加することにより、それから得られるめっき被膜とめっき被膜上に形成される有機樹脂被膜との密着性が大幅に向上し、めっきをりん酸亜鉛やクロメート等の表面処理剤で化成処理しなくても十分な耐食性を得ることができる。

【0024】

上記有機高分子化合物 (D) の GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフ) 測定法を用いたポリスチレン基準による数平均分子量は、1,000~1,000,000、特に2,000~500,000の範囲内であることが、有機樹脂被膜との密着性、めっき液の貯蔵安定性などの点から好ましい。

【0025】

上記有機高分子化合物 (D) としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、これらの樹脂の変性物などを挙げることができるが、中でもエポキシ樹脂及びフェノール樹脂が好ましい。

【0026】

有機高分子化合物 (D) は水中で安定であることが必要であり、乳化剤等で水中に分散させる方法もあるが、有機高分子化合物が分子中にノニオン性親水性基、アニオン性親水性基及びカチオン性親水性基からなる群から選ばれる少なくとも1種の親水性基を含有し、有機高分子化合物自体が水中に安定に溶解又は分散するものであることが、めっき液の貯蔵安定性などの点から好ましい。該ノニオン性基としては、例えばポリオキシエチレン基等のポリオキシアルキレン基などを挙げることができ、アニオン性基としては、例えばスルホン酸基、りん酸基、亜りん酸基、ホスホン酸基、亜ホスホン酸基、ホスフィン基、亜ホスフィン基、カルボキシル基などを挙げることができ、カチオン性基としては、例えばアミノ基、アンモニウム基などを挙げることができる。

【0027】

これらの親水性基の中でも特にスルホン酸基が、めっき液の貯蔵安定性などの点から好ましい。

【0028】

また、めっき被膜上に形成される有機樹脂被膜との密着性を向上させるため、有機高分子化合物は水酸基、特にフェノール性水酸基を含有していることが好ましい。

【0029】

フェノール性水酸基とスルホン酸基を有する有機高分子化合物としては、例えば、

(1) フェノール類 (芳香族炭化水素核の水素原子を水酸基で置換した芳香族ヒドロキシ化合物) 又はフェノール酸のスルホン化物とホルムアルデヒド類とを酸又はアルカリで縮合させて得られる高分子化合物、

(2) ポリヒドロキシスチレンのスルホン化物、

(3) ヒドロキシスチレン、スルホン酸基含有モノマー及び必要に応じてその他のモノマーを共重合させて得られる高分子化合物、

(4) リグニン等の天然高分子ポリフェノールのスルホン化物、などを挙げることができる。

【0030】

これらの中でも (1) の高分子化合物を好適に用いることができる。該高分子化合物製造に用いるフェノール類としては、例えば、フェノール、p-エチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、クレゾール、キシレノール、チモール、カルバクロール等の一価フェノール；ピロカテキン、レゾルシン、ヒドロキノン、オルシン、ウルシオール等の二価フェノール；ピロガロール、フロログルシン、ヒドロキシヒドロキノン等の三価フェノール

ール;ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[ビスフェノールF]、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン[ビスフェノールB]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、p-(4-ヒドロキシフェニル)フェノール、オキシビス(4-ヒドロキシフェニル)、スルホニルビス(4-ヒドロキシフェニル)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等のベンゼン核2個をもつ二価フェノール;ナフトール(一価)、ピナフトール(二価)等のナフタリン核をもつフェノール;アントロール、アントラヒドロキノン等のアントラセン核をもつフェノールなどを挙げることで、これらフェノールの誘導体を使用することもできる。

【0031】

また、フェノール酸はフェノール性水酸基とカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、サリチル酸、プロトカテク酸、没食子酸、ホモゲンチジン酸、メリロート酸、クマル酸などを挙げるができる。

【0032】

フェノール樹脂の合成に用いられるホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド又はトリオキサンなどが挙げられ、1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0033】

有機高分子化合物(D)としては上記フェノール樹脂の他にビスフェノール型エポキシ樹脂のスルホン化物も好適に使用することができる。

【0034】

上記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロロヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に高分子量まで縮合させてなる樹脂、エピクロロヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に縮合させて低分子量のエポキシ樹脂とし、この低分子量エポキシ樹脂とビスフェノールとを重付加反応させることにより得られる樹脂のいずれであってもよい。

【0035】

上記ビスフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[ビスフェノールF]、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン[ビスフェノールB]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、p-(4-ヒドロキシフェニル)フェノール、オキシビス(4-ヒドロキシフェニル)、スルホニルビス(4-ヒドロキシフェニル)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタンなどを挙げるができる。上記ビスフェノール類は、1種で又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0036】

ビスフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピコート1001、同1004、同1007、同1009、同1010(以上、いずれもジャパニエポキシレジ社製)、AER6097、同6099(以上、いずれも旭化成エポキシ社製)、エポミックR-309(三井化学社製)などを挙げるができる。

【0037】

電気めっき液組成物

本発明の電気めっき液組成物は、Znイオン(A)、鉄族元素イオン(B)、タングステン酸系化合物(C)及び水溶性又は水分散性有機高分子化合物(D)を必須成分として含有するものである。電気めっき液組成物中のそれぞれの成分の含有量は、Znイオン(A)を1~600g/l、好ましくは50~200g/l、鉄族元素イオン(B)を1~600g/l、好ましくは50~200g/l、タングステン酸系化合物(C)をWイオンとして0.1~200g/l、好ましくは5~100g/l、及び水溶性又は水分散性

有機高分子化合物 (D) を固形分として 0.5~500 g/l、好ましくは 10~300 g/l の範囲内で含有するものがめっきへの塗膜密着性、耐食性などの点から適している。

【0038】

本発明の電気めっき液組成物には、上記以外に通常電気めっき液に添加するものであれば特に制限なく使用することができ、例えば、上記金属イオン (A)、(B) 及び (C) 以外の Mg、Mn、Ti、Pb、Al、P 等のイオン；ポリエチレングリコール、ゼラチン、オレイン酸等の前記有機高分子化合物 (D) 以外の有機高分子化合物；防錆剤、pH 調整剤、ピット防止剤、ミスト防止剤、消泡剤等の添加剤などが挙げられる。

【0039】

本発明の電気めっき液組成物は、従来と同様の方法で電気めっきすることにより有機高分子化合物と金属とが共析し、塗膜密着性に優れ耐食性に優れためっき被膜を形成することができる。

【0040】

電気めっきする場合のめっき浴の pH は 1~12 程度、浴温は 10~80℃ 程度が好ましく、めっき膜厚としては 0.5~5 μm 程度が適している。

【0041】

上記のようにして得られた電気めっき鋼板は塗膜密着性に優れているため、特に表面処理をしなくてもそのまま塗料を塗布することができる。また、クロムフリーの環境対応型表面処理剤と組み合わせても優れた耐食性を発揮する。

【0042】

本発明の電気めっき鋼板に塗装する場合の塗料は、特に限定されるものではなく、常乾型、熱硬化型、活性エネルギー線硬化型などいずれの硬化方式のものも使用することができ、溶剤型塗料、水性塗料、粉体塗料等いずれの種類の塗料を使用してもよい。特に本発明の電気めっき液組成物を自動車に適用した場合には、めっき皮膜上に電着塗料、中塗り塗料及び上塗り塗料を順次塗装し、焼付けするのが一般的である。

【0043】

また、本発明の電気めっき鋼板は耐食性に優れているため、無処理の鋼板にそのまま有機樹脂皮膜を形成して耐指紋鋼板や潤滑鋼板として使用することもできる。

【0044】

有機樹脂皮膜を形成する有機樹脂としては、特に制限されない。適当な樹脂としては、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アルキド系樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等が挙げられる。有機樹脂は、有機溶剤に溶解させた溶剤型の樹脂でもよいが、可能であれば水中に溶解ないし分散（懸濁もしくは乳化）させた水性樹脂、特にエマルジョン樹脂とすることが好ましい。

【0045】

上記有機皮膜中には、皮膜の密着性、耐食性を向上させるためシリカ粒子を添加してもよい。シリカ粒子としては水分散性のコロイダルシリカが好適であるが、これ以外の気相法シリカ、粉碎シリカも使用することが出来る。水分散型のコロイダルシリカとしては、例えばスノーテックス N、スノーテックス C、スノーテックス O（いずれも日産化学社製）等、その他のシリカ粒子としては、アエロジル 200 V、アエロジル R-811（いずれも日本アエロジル社製）等が挙げられる。

【0046】

また、潤滑鋼板の場合には、通常、有機樹脂皮膜中に潤滑機能付与剤を含有する。潤滑機能付与剤は、皮膜に潤滑（摩擦係数軽減）機能を付与し、かつ焼付けにより着色しないものが好ましい。好ましい潤滑機能付与剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ワックス；四フッ化エチレン樹脂 (PTFE)、三フッ化塩化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂、エチレン／四フッ化エチレン共重合体樹脂、四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン共重合体樹脂等のフッ素系ワックスな

どを挙げることができ、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0047】

上記耐指紋性や潤滑性を有する有機樹脂皮膜の膜厚は0.5～5 μ m程度であり、染料や顔料を含有する着色皮膜であってもよい。また、表面処理を省くことができるため、有機樹脂皮膜を形成するための塗装工程を、電気めっき鋼板製造ラインの中に組み込むことによって、製造工程を大幅に短縮でき、作業の効率化を図ることができる。

【0048】

本発明の電気めっき鋼板に表面処理を施す場合は、クロメート系表面処理剤やりん酸塩系表面処理剤により行なうことができるが、本発明の電気めっき鋼板は耐食性に優れているため、ジルコニウム系表面処理剤、チタン系表面処理剤等のクロムフリーの環境対応型表面処理剤と組み合わせても優れた耐食性を発揮する。環境負荷低減のためには、クロムフリーの環境対応型表面処理剤と組み合わせるのが好ましい。

【0049】

塗装鋼板の用途は、建材用、家電用、自動車用、缶用など従来塗装鋼板を使用している用途には、特に制限なく使用でき、下塗り塗料、上塗り塗料の塗装はその用途、被塗物の形状などによって適宜選定すればよい。例えば、成形されたものに塗装する場合には、スプレー、ハケ、電着等が適しており、また、プレコート塗装鋼板等板状のものに塗装する場合には、ロール塗装、カーテンフロー塗装などが好適に用いられる。

【実施例】

【0050】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

【0051】

1、めっき液の作成及び電気めっき鋼板の作成

実施例1～12、比較例1～3

下記表1に示す配合組成に従って各めっき液を得た。

【0052】

板厚0.8mmの冷延鋼板(SPCC)をアルカリ脱脂し、水洗した後、上記各めっき液を用いて次の条件でめっきを施した。

めっき条件：電流密度1～30A/dm²の直流電流を用い、浴温30～60℃の範囲でめっきを行った。めっき皮膜厚は全て3 μ mとした。膜厚は蛍光X線分析装置SEA5200(セイコーインスツルメント社製)で測定した。

【0053】

【表 1】

		金属イオン ^{*1} (g/L)					有機樹脂 ^{*2} (g/l)							電気めっき鋼板 No.
		Zn	Fe	Co	Ni	W	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	
実施例	1	82	79			10	20							A1
	2	93	60			20		40						A2
	3	78	75			20	20							A3
	4	78	75			20				40				A4
	5	78		75		20			80					A5
	6	78			75	20					120			A6
	7	62	90			20						20		A7
	8	155	150			30							20	A8
	9	232	225			40			40					A9
	10	146	142			60			80					A10
	11	129	125			60	150							A11
	12	112	106			80				300				A12
比較例	1	78	75			20								B1
	2	100				20		40						B2
	3		100			20		40						B3

【0054】

*1: 表1における各金属イオンは、下記の化合物より供給されるものである。

Zn; ZnSO₄ · 7H₂O

Fe; FeSO₄ · 7H₂O

Co; CoSO₄ · 7H₂O

Ni; NiSO₄ · 7H₂O

W; Na₂WO₄ · 2H₂O

*2: 表1における有機樹脂は、下記の内容のものである。

R1; リグニンスルホン酸ソーダ、数平均分子量約10,000。

R2; ノボラック型フェノール樹脂のスルホン化物のNa塩、数平均分子量約23,000。

R3; ノボラック型フェノール樹脂のスルホン化物のNa塩、数平均分子量約40,000。

R4; ポリ-P-ヒドロキシスチレンのスルホン化物のNa塩（スルホン化度0.8）、数平均分子量約5,000。

R5; ビスフェノールA型エポキシ樹脂のスルホン化物のNa塩、数平均分子量約7,000。

R6; ポリエチレンイミン、数平均分子量約3,000。

R7; ポリエチレングリコール、数平均分子量約10,000。

【0055】

2. 塗装系1

実施例13～24、比較例4～6

上記表1で得られためっき鋼板の表面をアルカリ脱脂、水洗及び水切り乾燥した後、「マジクロン1000ホワイト」（関西ペイント社製、アクリル-メラミン樹脂系塗料、白色）を乾燥膜厚が30μmになるようにして塗布し、160℃で20分間焼きつけて各試験塗板を得た。

【0056】

比較例7

板厚0.8mmのリン酸塩処理（商品名：パルボンド3118、日本パーカライジング社製）された電気亜鉛めっき鋼板に「マジクロン1000ホワイト」（関西ペイント社製、アクリル-メラミン樹脂系塗料、白色）を乾燥膜厚が30μmになるように塗布し、160℃で20分間焼きつけて試験塗板を得た。

【0057】

上記実施例及び比較例で得られた各試験塗板について、下記試験方法に基いて各種試験を行った。その結果を後記表2に記す。

【0058】

上塗密着性：試験塗板を約98℃の沸騰水中に2時間浸漬した後、引き上げて室温に2時間放置し、この試験塗板の塗膜面にナイフにて素地に達する縦横各11本の傷を碁盤目状にいて2mm角の榫目を100個作成した。この碁盤目部にセロハン粘着テープを密着させて瞬間にテープを剥がした際の塗膜の剥離面積を下記基準により評価した。

- 5：塗膜の剥離が全く認められない。
- 4：塗膜の剥離が認められるが、剥離面積が10%未満。
- 3：剥離面積が10%以上で25%未満。
- 2：剥離面積が25%以上で50%未満。
- 1：剥離面積が50%以上。

【0059】

塗装後耐食性：試験塗板に素地に達するクロスカットを入れ、これをJIS Z-2371に準じて240時間塩水噴霧試験を行なった後、該試験塗板を水洗し、乾燥させた後、クロスカット部にセロハン粘着テープを密着させ、瞬時に剥がした時のクロスカット部からの最大剥離幅（片側、mm）を測定した。

【0060】

【表2】

		電気めっき鋼板 No.	試 験 結 果	
			上塗密着性	塗装後耐食性 (片側、mm)
実 施 例	13	A1	5	3
	14	A2	5	2
	15	A3	5	2
	16	A4	5	1
	17	A5	5	1
	18	A6	5	1
	19	A7	5	4
	20	A8	5	5
	21	A9	5	1
	22	A10	5	1
	23	A11	5	2
	24	A12	5	2
比 較 例	4	B1	2	7
	5	B2	4	7
	6	B3	2	5
	7		4	7

【0061】

3. 塗装系2

実施例25～36、比較例8～10

前記表1で得られためっき鋼板を脱脂、水洗、水きり乾燥した後、カチオン型電着塗料「エレクトロンGT-10」（関西ペイント社製、エポキシポリエステル樹脂系）を電着塗装し、170℃で20分間焼付し、乾燥膜厚20μmの電着塗装板を得た。この電着塗装面に中塗り塗料「アミラックTP-65グレー」（関西ペイント社製、アミノアルキッド樹脂系）を乾燥膜厚が30μmになるようにしてスプレーにて塗装し、140℃で20分間焼きつけた。その後に、上塗塗料ネオアミラック#6000ホワイト（関西ペイント社製、アミノアルキッド樹脂系）を乾燥膜厚が30μmとなるようにスプレーにて塗装し、

140℃で20分間焼きつけ、各試験塗板を得た。

【0062】

比較例 11

板厚 0.8 mm のリン酸塩処理（商品名：パルボンド 3020、日本パーカライズング社製）された合金化溶融亜鉛めっき鋼板に、カチオン型電着塗料「エクロン GT-10」（関西ペイント社製、エポキシポリエステル樹脂系）を電着塗装し、170℃で20分間焼付し、乾燥膜厚 20 μ m の電着塗装板を得た。この電着塗装面に中塗り塗料「アミラック TP-65 グレー」（関西ペイント社製、アミノアルキッド樹脂系）を乾燥膜厚 30 μ m になるようにスプレーにて塗装し、140℃で20分間焼きつけた。その後に、上塗塗料ネオアミラック #6000 ホワイト（関西ペイント社製、アミノアルキッド樹脂系）を乾燥膜厚が 30 μ m となるようにスプレーにて塗装し、140℃で20分間焼きつけ、試験塗板を得た。

【0063】

上記実施例及び比較例で得られた各試験塗板について、下記試験方法に基いて各種試験を行った。その結果を後記表 3 に記す。

【0064】

耐チップング性：試験塗板を飛石試験機 JA-400 型（スガ試験機社製、チップング試験装置）の試験片保持台に石の噴出し口に対して直角になるようにして固定し、-20℃において 0.294 MPa (3 kgf/cm²) の圧縮空気により粒度 7 号の花崗岩碎石 50 g を塗面に吹き付け、これにより生じた塗膜キズの発生程度を目視で観察し、下記基準で評価した。

◎：キズの大きさはかなり小さく、上塗塗膜がキズつく程度。

○：キズの大きさは小さく、中塗塗膜が露出している程度。

△：キズの大きさは小さいが、素地の鋼板が露出している。

×：キズの大きさはかなり大きく、素地の鋼板も大きく露出している。

【0065】

耐水 2 次密着性：試験塗板を 40℃の温水に 10 日間浸漬した後、この試験塗板の塗膜面にナイフにて素地に達する縦横各 11 本の傷を基盤目状にいて、2 mm 角の枠目を 100 個作成した。この基盤目部にセロハン粘着テープを密着させて瞬間にテープを剥がした際の塗膜の剥離面積を下記基準により評価した。

5：塗膜の剥離が全く認められない。

4：塗膜の剥離は認められるが、剥離面積が 10 % 未満。

3：剥離面積が 10 % 以上で 25 % 未満。

2：剥離面積が 25 % 以上で 50 % 未満。

1：剥離面積が 50 % 以上。

【0066】

耐食性：塗装板に素地に達するクロスカットを入れ、これを JIS Z-2371 に準じて 960 時間塩水噴霧試験を行った後、水洗、風乾させ、一般部のサビ、フクレを下記基準で評価するとともに、クロスカット部にセロハン粘着テープを密着させ瞬時に剥がした時のクロスカット部からの最大剥離幅（片側、mm）を測定した。

○：塗面にサビ、フクレ等の発生が全く認められない。

△：塗面にサビ、フクレ等の発生が僅かに認められる。

×：塗面にサビ、フクレ等の発生が著しく認められる。

【0067】

耐塩水ディップ性：塗装板に素地まで達するクロスカットを入れ、これを 5 % の食塩水に 50℃で 10 日間浸漬した後、水洗、風乾させ、一般部のサビ、フクレを下記基準で評価するとともに、クロスカット部にセロハン粘着テープを密着させ瞬時に剥がした時のクロスカット部からの最大剥離幅（片側、mm）を測定した。

○：塗面にサビ、フクレ等の発生が全く認められない。

△：塗面にサビ、フクレ等の発生が僅かに認められる。

×：塗面にサビ、フクレ等の発生が著しく認められる。

【0068】

【表3】

		電気めっき鋼板 No.	試 験 結 果					
			耐チッ ピング性	耐水2次 密着性	耐 食 性		耐塩水ディップ性	
					一般部	最大剥離幅 (片側、mm)	一般部	最大剥離幅 (片側、mm)
実 施 例	25	A1	○	5	◎	9	◎	1
	26	A2	○	5	◎	8	◎	0
	27	A3	○	5	◎	8	◎	1
	28	A4	○	5	◎	7	◎	0
	29	A5	○	5	◎	6	◎	0
	30	A6	○	5	◎	6	◎	0
	31	A7	○	5	◎	9	◎	2
	32	A8	○	5	◎	10	◎	3
	33	A9	○	5	◎	6	◎	0
	34	A10	○	5	◎	6	◎	0
	35	A11	○	5	◎	5	◎	1
	36	A12	○	5	◎	5	◎	1
比 較 例	8	B1	○	2	◎	8	◎	2
	9	B2	×	4	◎	15	◎	4
	10	B3	△	5	◎	10	◎	3
	11		×	5	◎	8	◎	2

【0069】

4. 塗装系3

実施例37～48、比較例12～14

前記表1で得られためっき鋼板の表面をアルカリ脱脂、水洗、水切り乾燥した後、その上にKPカラー8000プライマー（関西ペイント社製、変性エポキシ樹脂系塗料）を乾燥膜厚が5 μ mとなるようにバーコーターで塗装し、20秒間でPMTが210℃となる条件で焼付けて塗膜を形成し、ついでこのプライマー皮膜上にKPカラー1580ホワイト（関西ペイント社製、ポリエステル樹脂系塗料）を乾燥膜厚が15 μ mとなるようにバーコーターで塗装し、40秒間でPMTが215℃となる条件で焼付して上層塗膜を有する各試験塗板を作成した。

【0070】

比較例15

板厚0.8mmのクロメート処理（商品名：コスマー500、関西ペイント社製）された溶融亜鉛めっき鋼板に、KPカラー8000プライマー（関西ペイント社製、変性エポキシ樹脂系塗料）を乾燥膜厚が5 μ mとなるようにバーコーターで塗装し、20秒間でPMTが210℃となる条件で焼付けて塗膜を形成し、ついでこのプライマー皮膜上にKPカラー1580ホワイト（関西ペイント社製、ポリエステル樹脂系塗料）を乾燥膜厚が15 μ mとなるようにバーコーターで塗装し、40秒間でPMTが215℃となる条件で焼付して上層塗膜を有する試験塗板を作成した。

【0071】

上記実施例及び比較例で得られた各試験塗板について、塗膜の密着性、耐食性及び耐湿性の試験を下記試験方法に従って行った。試験結果を後記表4に示した。

【0072】

塗膜の密着性：試験塗板の塗膜面にナイフで素地に達する縦横11本の傷を基盤目状に入れて1mm角の枠目を100個作成した。この基盤目部にセロハン粘着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- 5: 塗膜の剥離が全く認められない。
- 4: 塗膜の剥離が認められるが、剥離面積が10%未満。
- 3: 剥離面積が10%以上で25%未満。
- 2: 剥離面積が25%以上で50%未満。
- 1: 剥離面積が50%以上。

【0073】

耐食性: 70cm×150cmの大きさに切断した上層塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面部をシールした後、試験塗板の上部に4T折り曲げ部（塗膜面を外側にして0.8mm厚さのスペーサー4枚を挟んで180度折り曲げ加工した部分）を設け、試験塗板の下部にクロスカット部を設けた塗装板についてJIS Z-2371に規定する塩水噴霧試験を1000時間行なった。試験後の塗装板における、4T折り曲げ部の白錆の発生程度、クロスカット部のふくれ幅及び一般部（加工、カットのない部分）のふくれ発生程度を下記基準で評価した。

<一般部>

- ◎: ふくれの発生が認められない。
- : ふくれの発生が僅かに認められる。
- △: ふくれの発生がかなり認められる。
- ×: ふくれの発生が著しく、塗膜が一部剥離している。

<クロスカット部>

- ◎: クロスカットからの片面ふくれ幅が1mm未満。
- : クロスカットからの片面ふくれ幅が1mm以上で2mm未満。
- △: クロスカットからの片面ふくれ幅が2mm以上で5mm未満。
- ×: クロスカットからの片面ふくれ幅が5mm以上。

<折り曲げ部>

- ◎: 白錆の発生が認められない。
- : 白錆の発生が僅かに認められる。
- △: 白錆の発生がかなり認められる。
- ×: 白錆の発生が著しく、塗膜が一部剥離している。

【0074】

耐湿性: 70cm×150cmの大きさに切断した上層塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面部をシールした後、JIS K-5400 9.2.2に準じて試験を行った。耐湿試験機ボックス内の温度が50℃及び相対湿度が95～100%の条件で試験時間は1000時間とした。試験後の試験塗板における塗膜のふくれ発生程度を下記基準により評価した。

- ◎: ふくれの発生が認められない。
- : ふくれの発生が僅かに認められる。
- △: ふくれの発生がかなり認められる。
- ×: ふくれの発生が著しく、塗膜が一部剥離している。

【0075】

【表 4】

		電気めっき鋼板 No.	試 験 結 果				
			塗膜の 密着性	耐 食 性			耐湿性
				一般部	クロスハット部	折り曲げ部	
実 施 例	37	A1	5	◎	○	○	◎
	38	A2	5	◎	○	○	◎
	39	A3	5	◎	○	○	◎
	40	A4	5	◎	○	○	◎
	41	A5	5	◎	○	○	◎
	42	A6	5	◎	○	○	◎
	43	A7	5	◎	○	○	◎
	44	A8	5	◎	○	○	◎
	45	A9	5	◎	◎	○	◎
	46	A10	5	◎	◎	○	◎
	47	A11	5	◎	○	○	◎
	48	A12	5	◎	◎	○	◎
比 較 例	12	B1	2	◎	△	△	△
	13	B2	4	◎	△	○	◎
	14	B3	4	◎	○	△	◎
	15		4	◎	○	△	◎

【0076】

5. 塗装系 4

実施例 49～60 及び比較例 16～18

前記表 1 で得られためっき鋼板の表面を脱脂、水洗、水切り乾燥した後、その上に下記表 5 に示す配合（配合比率は固形分比）に従って製造した各有機樹脂被覆組成物 C1～C5 を表 6 に示す組合わせに従って乾燥皮膜重量が 0.8 g/m^2 となるように塗布して、20 秒間で PMT が 120°C となる条件で焼付して表 6 に示す各試験塗板を作成した。

【0077】

【表 5】

表 5

	有機樹脂被覆組成物 No.				
	C1	C2	C3	C4	C5
ニカゾール RX-672A ^{※1)}	75				
スーパーフレックス 150 ^{※2)}		75			
ケミパール S-650 ^{※3)}			75		
アデカボンタイター HUX232 ^{※4)}				75	
エポコート 1007 ^{※5)}					67.5
デュラネート MF-80 ^{※6)}					7.5
スーパーテックス N ^{※7)}	12.5	12.5	12.5	12.5	
アロゾール R-811 ^{※8)}					12.5
ケミパール W-700 ^{※9)}	12.5	12.5	12.5	12.5	
PTFE 粉末 ^{※10)}					12.5

【0078】

表 5 における各注の原料は各々下記の内容のものである。

※1) ニカゾール RX-672A: 日本カーバイド工業社製、アクリルエマルジョン

※2) スーパーフレックス 150: 第一工業製薬社製、ポリウレタンディスパーション

※3) ケミパール S-650: 三井化学工業社製、エチレンアイオノマー樹脂

※4) アデカボンタイター HUX232: 旭電化工業社製、カルボキシル基含有ウレタン

デイスパージョン

- ※5) エピコート1007: ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ樹脂
- ※6) デュラネートMF-80: 旭化成工業社製、ブロックイソシアネート樹脂
- ※7) スノーテックスN: 日産化学工業社製、コロイダルシリカ
- ※8) アエロジルR-811: 日本アエロジル社製、微粉末シリカ
- ※9) ケミパールW-700: 三井化学工業社製、ポリエチレンジスパーション
- ※10) PTFE粉末: 粒径2~5 μm のポリ四フッ化エチレン樹脂粉末

比較例19

板厚0.8mmのクロメート処理(商品名: コスマー500、関西ペイント社製)された電気亜鉛めっき鋼板上に表5に示す有機樹脂被覆組成物C1を乾燥皮膜重量が0.8g/ m^2 となるように塗布して、20秒間でPMTが120℃となる条件で焼付して試験塗板を作成した。

【0079】

上記実施例及び比較例で作成した各試験塗板について、下記試験方法に基づいて各種試験を行った。得られた結果を後記表6に示す。

【0080】

試験方法

裸耐食性: 試験塗板の端面部及び裏面部をシールした試験塗板に、JIS Z2371に規定する塩水噴霧試験を360時間まで行い処理膜面の錆の程度を下記基準により評価した。

- : 白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満。
- △: 白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で30%未満。
- ×: 白錆の発生程度が塗膜面積の30%以上。

【0081】

上塗密着性: 試験塗板に「マジクロン#1000ホワイト」(関西ペイント社製、熱硬化型アクリル樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が30 μm となるように塗装し、150℃で20分間焼き付けて上塗塗装板を得た。得られた上塗塗装板について、沸騰水に2時間浸漬したものを、2時間室内に放置後塗膜面にナイフにて素地に達する縦横各11本の傷を碁盤目状に入れて1mm角のマス目を100個作成した。この碁盤目部にセロハン粘着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- : 上層塗膜の剥離が全く認められない。
- △: 上層塗膜の剥離が1~9個認められる。
- ×: 上層塗膜の剥離が10個以上認められる。

【0082】

耐指紋性: 色差計「SMカラーコンピュータMODEL SM-5」(スガ試験機社製)を用いて試験板塗膜のL値、a値及びb値を測定後、塗膜上に白色ワセリンを塗布し、ウェスで拭き取った後、再び塗膜のL値、a値及びb値を測定して、ワセリン塗布前後の色差(ΔE)を計算して、以下の基準により評価した。

- : ΔE が1.0未満。
- △: ΔE が1.0以上3.0未満。
- ×: ΔE が3.0以上。

【0083】

潤滑性: 引張り試験機によって、面圧50kg/ cm^2 及び引き抜き速度100m/分の条件で、平板状の試験片を引き抜き後、その際の動摩擦係数を調べて潤滑性を下記基準により評価した。なお、本試験は、有機樹脂被覆組成物に潤滑機能付与剤が添加されたC3、C4及びC5を塗装された系について実施した。

- : 動摩擦係数0.15未満。
- △: 動摩擦係数0.15以上0.30未満。
- ×: 動摩擦係数0.30以上。

【0084】

【表6】

表6

		電気めっき 鋼板No.	有機樹脂被覆 組成物No.	試 験 結 果			
				裸耐食性	上塗密着性	耐指紋性	潤滑性
実 施 例	49	A1	C1	○	○	○	-
	50	A2	C1	○	○	○	-
	51	A3	C2	○	○	○	-
	52	A4	C2	○	○	○	-
	53	A5	C3	○	○	○	○
	54	A6	C3	○	○	○	○
	55	A7	C3	○	○	○	○
	56	A8	C4	○	○	○	○
	57	A9	C4	○	○	○	○
	58	A10	C5	○	○	○	○
	59	A11	C5	○	○	○	○
	60	A12	C5	○	○	○	○
比 較 例	16	B1	C1	△	×	○	-
	17	B2	C3	△	○	○	○
	18	B3	C5	△	○	○	○
	19		C1	○	△	○	-

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 表面処理を行わなくても塗装膜との密着性に優れ、且つ耐食性にも優れためっきを得ることのできる電気めっき液組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) Znイオンを1～600 g/l、(B) 鉄族元素イオンを1～600 g/l、(C) タングステン酸系化合物をWイオンとして0.1～200 g/l、及び(D) 数平均分子量が1,000～1000,000の水溶性又は水分散性有機高分子化合物を0.5～500 g/l含有することを特徴とする有機高分子複合電気亜鉛合金めっき液組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-149276
受付番号	50400835967
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 5月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 5月19日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 1 4 9 2 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 4 0 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
氏 名	関西ペイント株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018543

International filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-149276
Filing date: 19 May 2004 (19.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.